



TITLE:

2.液体金属の構造について(「第2回 液体金属の物性と構造に関する研 究討論会」,研究会報告)

AUTHOR(S):

田中, 実

CITATION:

田中, 実. 2.液体金属の構造について(「第2回液体金属の物性と構造に関する研究討論会」,研究会報告). 物性研究 1970, 13(5): 371-373

ISSUE DATE:

1970-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/87270>

RIGHT:

対ポテンシャルの有効性，後者の電子論的基礎については，なお今後に問題を残している。

2. 液体金属の構造について

東北大・工 田 中 実

表題に関する最近 2, 3 年の実験的知見と，それ等を対象にした理論的研究のまとめを試みた。

液体金属，あるいは広く凝縮系の熱平衡状態の構造をここでは次のように考えたい。

液体系が熱平衡状態にあることは，巨視的に空間に関しては均質等方的であり，時間的には定常的であることで特徴づけられる。今微視的スケールで液体系を考察する時に上記の性質はやはり液体系を規定づける *a priori assumption* と考えたい (Debye, Kirkwood)。従ってこのような特徴の系では，十分大きな体系を想定すれば，系内の特定の場所に (特定の時刻に) 液体の構成粒子を絶対的に見出す確率は，平均密度 ρ に比例し何等空間的・時間的構造といったものを知る手がかりにならない。そこで，特定の時刻に特定の場所に居る粒子を基準にとり，相対的に或る時刻に或る場所に粒子が見出される条件付確率が考えられ， $\rho_2(\mathbf{r}, t; 0, 0)$ ， $\rho_3(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t'; 0, 0)$ 等が定義されよう。これ等の量の平均は必ずしも trivial ではない。 ρ_2 (local density) は液体による光の散乱の考察に Debye が導入したものであり，また Van Hove の時空相関関数 $G(\mathbf{r}, t)$ に即座に結びつけられる。

次にこれ等 ρ_2 ， ρ_3 ，或いは正しくはその熱平衡系における平均を観測することを考えてみよう。先ず仮に各粒子が電磁波等を放射しているとすれば，任意の 2 個または 3 個等からの放射波を合成した波の，波数及び周波数特性はまさに ρ_2 ， ρ_3 等の特徴で定まる。実際には X 線，電子線，光，或いは中性子線

田中 実

の照射に対する2次波を用いる。第2の可能な方法として、或る粒子のエネルギー準位等が近傍の第2第3の粒子との相互作用にやや強く依存する場合に、その粒子のエネルギー準位を測定することができれば、やはり ρ_2, ρ_3 等の知見が得られる。実際に NMR, NQR, 或いは誘電分散, Optical activity がこれに相当しよう。この報告では第1の型に限定した。更に、 ρ_3 以上の多粒子相関は現在では multiple scattering の解析が不十分であるため積極的な考察を試みるには到っていない。

weak interaction の場合に限れば、2次波の合成波の特徴は殆んど ρ_2 で定まり、平衡系の散乱強度は Van Hove が指摘した如く $G(\mathbf{r}, t)$ の2重フーリエ成分 $S(\mathbf{Q}, \omega)$ に比例する。

まず、光（電磁波として可視領域）を用いた測定は殆んど $0 < Q < 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, の ω 軸に極めて近い部分を scan し、他方より波長の短いX線の場合には、検出器の分解能の問題から ω について積分した $S(Q)$ のみしか与えない。

従って残りの $\omega - Q$ (第1象限) 平面の大部分を scan する熱中性子線散乱が重要な役割を持つ。本報告の前半にて、異った測定法から得られる知見相互の比較と、現段階での精度、および原理的な優劣性を検討してみた。

次に最近2, 3年にはほぼ明らかになった問題点を挙げよう。第1にいわゆる短波長 ($Q \lesssim 2 \text{ \AA}^{-1}$) のイオン密度振動については、固相の縦波の dispersion に類似した mode が存在することは大体事実であろう。ただ、 $Q \lesssim 1 \text{ \AA}^{-1}$ 前後あたりに、固相の横波に相当する $\omega - Q$ 分枝が見つかった (特に Pb) と、または全体として縦波以外に横波の dispersion に対応する測定分枝があることは、最近はむしろ multiple scattering 補正の際の見つものの誤りから生じた spurious な測定点を探っているのではないかという反省が報告された。更に長波長極限での音速と、縦波 dispersion 分枝が $Q \lesssim 1 \text{ \AA}^{-1}$ でくいちがうといわれたことも従って否定的である。但し、 $S(Q, \omega)$ の測定からスペクトル密度を計算すると、理論的には短波長の横波の存在を推定したい分布を示す。

次に連続流体模型による長波長音波の分散とは、 $Q \sim (\frac{1}{4}) Q_0$ (Q_0 は $S(Q)$ の第1ピークの位置) 近傍にて外れ出し固相的な dispersion 曲線に移る。他方、精密な低角度散乱の $S(Q, \omega)$ から $Q \lesssim (\frac{1}{2}) Q_0$ の $S(Q)$ を求めると

$Q \lesssim (1/4)Q_0$ までは熱力学的な圧縮率で定まる $S(0)$ にほとんど水平につながり，他方 $Q \gtrsim (1/4)Q_0$ では急激に増大している。

以上の事実は液体金属の ρ_2 を考察する際に流体力学的記述をとる立場の限界を明らかにしているといえよう。

次に，液体金属と他の中性単原子液体との差についてはいまだに明確な報告はない。ただ数値計算 (molecular dynamics 等) によれば，大部分の実験値は，液体金属イオン間ポテンシャルが，単純な Lennard-Jones 型でなく長距離振動型であるとする，より合理的な説明がつきそうである。特に速度自己相関関数の long-time behaviour ($t \gtrsim 10^{-12}$ sec) には差が生じよう。直接の実験が望まれる。

また一方，static な物理量，例えば自己拡散定数等は，むしろ種々の time scale で起る特徴が全て積分されてしまうため，上で述べた液体金属特有のものを分析することは難かしく，結果的に有効数字1桁の差異にとどまるようである。また自己拡散定数の温度変化の解析も理論的描像を明らかにする段階には到っていない。

最後に瞬間的構造に相当する $S(Q)$ について，中性子線散乱の側からは，測定が角度を fix して行なうため $S(Q)$ に換算する手続きが必要である。現在ではその手続き (Plazcek 展開) の精度が極めて良く，他方 Q 一定測定の X 線の解析と殆んど同一の $S(Q)$ を与えることが確定的になった。従って試料の特性，または角度範囲に応じて互いに相補的に解析できる。

ただ，習慣上，X 線回折実験を報告する人々は， \mathbf{r} 空間に変換したとき，物理的に正しい $\rho(r)$ を与えるまで，測定のデータを補正することに腐心することが多い。従って，最終結果としての $S(Q)$ は $Q \lesssim (1/4)Q_0$ 近傍以内が負である等の artefact が目立つことはかえって測定の信頼性を疑わしめる。

他に目立つトピックスとして，液体相における pair potential の仮定の検討が理論的実験的に真剣になされ始めたこと，液体 2 元合金中の partial structure factor $S_{11}(Q)$ ， $S_{22}(Q)$ ， $S_{12}(Q)$ が独立に測定されたこと，また，2 元合金の 2 相分離の critical point 近傍において中性子線散乱の蛋白「光」の検出が試みられたことなどがあげられよう。